

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-58583

⑬ Int. Cl.⁹
C 09 J 5/02
// B 27 D 5/00
B 29 C 65/52

識別記号
JGP

庁内整理番号
6944-4J
7628-2B
7365-4F

⑬ 公開 平成2年(1990)2月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 接着方法

⑮ 特 願 昭63-209461

⑯ 出 願 昭63(1988)8月25日

⑰ 発 明 者 原 田 敏 雄 埼玉県蓮田市黒浜4752-21
⑰ 発 明 者 高 木 直 洋 埼玉県久喜市青葉1-2-7-203
⑰ 発 明 者 田 代 恒 夫 東京都八王子市子安町4-23-3
⑰ 発 明 者 野 村 賢 治 東京都練馬区南大泉2-27-5
⑱ 出 願 人 ミサワセラミツクケミ 東京都中央区京橋3丁目7番1号
カル株式会社
⑲ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

接 着 方 法

2 特許請求の範囲

一方の被着材の表面に処理剤(a)を塗布して乾燥したのち、該塗布面の上に接着剤(b)を塗布し、これに他方の被着材を貼り合わせて圧締することから成り、該処理剤(a)が5~25重量%のグリオキザールおよび1~10重量%のヘキサメチレンテトラミンを含む水溶液であり、該接着剤(b)が(1)分子量8~9×10⁴のイソブチレン-無水マレイン酸共重合物をイミド変性率30~50モル%としたイミド化合物20~40重量部および(2)カルボキシ変性ステレン-ブタジエン系ラテックス固形分として60~80重量部および必要に応じて上記イミド化合物(1)と上記ラテックス(2)の固形分との合計量に基いて1~30重量%の(3)多官能エポキシ化合物を含む水性組成物である、ことを特徴とする被 材を作業性良く且つ極めて短時間で接着

する方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は木質材料と木質材料、無機板、紙等を極めて短時間に接着する方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、瞬間接着の手段としてはシアノアクリレート系接着剤や分別塗付を基本とするアクリル系接着剤の使用がある。これらの接着剤は価格が高く、かつ取扱い上に制約が多くて小面積の接着には適応できるが大面積、大規模な接着作業には適応できない。

また特開昭56-90867によると分子内にアミド結合あるいはイミド基を有する天然もしくは合成高分子水溶液とジアルデヒド化合物の水溶液を被着材の両方の面に別々に塗付し速硬化性の接着剤として利用することが提案されている。この方法は互いの被着材の接着面積と形状が同一の場合には問題はないが、枠材と機材を組合わせ骨組材とし面材を接着するフラッシュパネルの製造

のような場合、面材の全面に分子内にアミド結合あるいはイミド基を塗付することは接着部以外が全く無駄な部分となって経済的に不利であると共に、面材は供給された水分の為に反りを生じているので解圧時にその応力から剥離を起こし易く好ましくない。また骨組材との接着部に合わせて面材上に同様の作業を行なことは全く繁雑で、作業コストも上りコストの上昇を招く。

(本発明が解決しようとしている問題点)

接着製品の生産に於いても、生産性向上の手段としての接着に要する時間の短縮、工程の単純化は広く熱望されているところである。そしてその手段は、接着しようとする材料双方の面に接着剤成分を別々に塗付するような繁雑でまた非経済的な工程のものではなく、被着材の片方のみへ処理と塗付の工程で作業性が良好でかつ接着剤も安価な接着方法の開発が待たれていた。接着の工程には、被着材に接着剤を塗付後引続いた圧縮の工程がある。この場合、接着剤を塗付後接着に十分な圧力がかかるまでの堆積時間が充分とれることは

の片方のみへ重ねて塗付することにより、良好な作業性と強固な接着強さを発現できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、接着剤(b)を凝固させる処理剤(a)を予め一方の被着材に塗付し乾燥後、次に該処理被着材に接着剤(b)を重ねて塗付し他方の被着材を重ねて貼り合わせる工程より成ることを特徴とする極めて短時間に接着する方法に関する。

本発明に関する処理剤(a)は、グリオキザールおよびヘキサメチレンテトラミンを含んで成る水溶液である。グリオキザールの濃度は5~25重量%の範囲であるが、望ましくは10~20重量%である。グリオキザールが5重量%未満の場合には接着剤(b)の凝固が遅く、目的とする効果が得られない。またグリオキザールの濃度が25重量%を超える場合は処理剤(a)の塗布面での凝固が遅すぎて接着不良を起こし易く、好ましくない。一方、ヘキサメチレンテトラミンの濃度は1~10重量%の範囲であるが、望ましくは2~8重量%である。ヘキサメチレンテトラミン

作業上重要な接着剤の性質である。本発明者等は、この接着工程の解決方法について鋭意研究を進めた結果、前記処理剤(a)および接着剤(b)を使用することによって、充分な堆積時間を確保して作業でき且つ極めて短時間に接着する方法を完成するに至った。

本発明は、枠材と被着材を組合わせた骨組材に面材を接着するいわゆるフラッシュパネルの製造に特に好適な極めて短時間に接着する方法に関するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、特定濃度でグリオキザールとヘキサメチレンテトラミンを含んで成る水溶液である処理剤(a)と、特定の分子量範囲を持ち分子内に特定範囲量のイミド基を持つイソブチレン-無水マレイン酸イミド変性化合物およびカルボキシ変性ステレン-ブタジエン系ラテックス、および必要に応じて多官能エポキシ化合物から成る水性組成物である接着剤(b)を組合わせて使用し、被着材

の適量は処理剤(a)を中性域にとどめイミド化合物の凝固速度を制御する他、耐水接着強度を向上する効果がある。ヘキサメチレンテトラミンを配合しない場合には処理剤(a)の酸性度が強く木材の損傷を起こし易く、好ましくない。また濃度が高い場合には処理剤(a)のpHが上がり接着剤の凝固が遅れて期待する短時間の接着に好ましくない結果を与える。処理剤(a)には塗付適性をよくするために水溶性の溶剤、例えばアルコール系、ケトン系、エステル系等を混合することができる。また同じ目的のために界面活性剤を混合することができる。処理剤(a)の塗付量は被着材の種類により適宜調整する。

本発明に使用する接着剤(b)は(1)イミド化合物及び(2)カルボキシ変性ステレン-ブタジエン系ラテックスおよび必要に応じて耐水性を付与するための(3)1分子に2個以上のエポキシ基を持つ多官能エポキシ化合物から成る。

イミド化合物(1)とカルボキシ変性ステレン-ブタジエン系ラテックス(2)とは20~40重

量部の(1)と固形分として80~80重量部の(2)との割合で使用されるが、25~35重量部と65~75重量部の割合が好適である。イミド化合物の量が20重量部より小さい場合は処理剤(a)による凝固が弱くなり良好な接着力を得ることができず、また40重量部より大きい場合は耐水性が低くなり、また糊液が増粘する等で作業上好ましくない。

接着剤(b)には流動性の調節、接着強度の補強及び増量の目的で必要に応じ充填剤を配合することができる。配合量は上記イミド化合物(1)と上記ラテックス(2)の固形分との合計量に基いて100重量%以下が望ましい。接着剤(b)に使用する充填剤には炭酸カルシウム、炭酸バリウム、シリカ、クレー、タルク、木粉等がある。これらは単独で使用してもよく2種類以上を併用することもできる。

接着剤(b)に使用するイミド化合物(1)で、イソブチレン-無水マレイン酸共重合物の分子量を $8 \sim 9 \times 10^4$ に限定したのは、分子量の低い

$5.5 \sim 6.5 \times 10^4$ 付近では耐水性および解圧時の強度が充分でなく、また分子量 $16 \sim 17 \times 10^4$ 付近の高いものを用いた場合は糊液が増粘し、実用上使用できる接着剤とするためには低いイミド化率としなければならず、従って耐水性が低くなり解圧時の強度も低くなる。

本発明に使用するイミド化合物(1)はイソブチレン-無水マレイン酸共重合物をイミド変性することによって得られる。変性率は30~50モル%がよく、さらに望ましくは35~45モル%である。変性率が30モル%未満の場合は処理剤(a)による凝固が弱くなり短時間の圧縮では接着力を得ることができない。また変性率が50モル%を超える場合は糊液は強い曳糸性を示し、かつ処理剤(a)による凝固も強過ぎて接着剤(b)を重ねて塗付し圧縮した場合、被着材への濡れが悪く望ましい強度が得られない。

本明細書においていう「変性率」とは、下記の如く規定されるものである。イソブチレン-無水マレイン酸共重合物のアンモニヤ付加物よりイミ

ド化合物(1)へ変性する反応は脱アンモニヤ・脱水反応であり、反応によって生じた水は反応系外へ溜去される。即ち、溜去された水量を計測して、次式によってイミド反応の変性率(モル%)を求めることができる。

$$\text{変性率(モル\%)} = \frac{A}{18} \times \frac{154}{W} \times 100$$

[式中、Aは脱水量(g)、Wはイソブチレン-無水マレイン酸共重合物の採取量(g)、154(g)はイソブチレン-無水マレイン酸共重合物の繰返し単位の分子量(g)である。]

上記イミド化合物(1)は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ソーダ、磷酸アンモニウム、水酸化アンモニウム、アミン等の塩基性物質の単独または2種以上を併用して溶解した水溶液として使用する。

接着剤(b)に使用する水性ラテックスを特にカルボキシ変性スチレン-ブタジエン系ラテックス(2)に限定したのは、解圧時の強度が高く、

かつ架橋剤として使用する多官能エポキシ化合物によって高度な耐水性が得られるためである。

接着剤(b)に使用する1分子中に2個以上のエポキシ基を持つ多官能エポキシ化合物(3)は、低粘度の液体が好ましく、例えばN,N',N'',N'''-テトラグリシジル-1,3-キシリレンジアミン、1,3-ビス(N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサンの4官能エポキシ化合物と、グリセロール-トリグリシジルエーテルの3官能エポキシ化合物およびオーフトリックアシッド-ジグリシジルエステル、エチレングリコール-ジグリシジルエーテル、グリセロール-ジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオール-ジグリシジルエーテル、ネオペンチールグリコール-ジグリシジルエーテル等の2官能エポキシ化合物等が使用される。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用して使用することもできる。これらの多官能エポキシ化合物(3)の混合割合は特に規定するものではないが、通常は求める性能により、上記イミド化合物(1)と上記ラテックス

(2) の固形分との合計量に基いて1~30重量%とされる。1重量%未満では耐水性向上の効果は少く、また30重量%を超えると本発明の目的とする極めて短時間の接着方法には解圧時の高い強度が期待できなく、接着剤(b)の粘度変化も大きくなる等、作業に困難を来す場合があるので好ましくない。

本発明に使用する処理剤(a)と接着剤(b)とを意識的に混合すると瞬間的に凝固する。この凝固は処理剤(a)に含有するアルデヒド基と接着剤(b)に含有するイミド基の活性水素による水素結合に由来するものと推定される。この瞬間的な凝固現象が解圧時の強度として発現されるものである。

次に本発明を実施例により説明するが実施例および比較例における部数および%は全て重量部ならびに重量%である。

(1) 処理剤(a)の調製

40%濃度のグリオキザール水溶液およびヘキサメチレンテトラミンを用いてグリオキザール

形分48%;日本ゼオン(株)製:商品名ニポールL2-430、固形分49%;住友ノーガタック(株)製:SN-307、固形分48%]、比較例として非カルボキシ変性スチレン-ブタジエン系ラテックス[旭化成工業(株)製:商品名DL-612、固形分48%]、

ハ) 炭酸カルシウム[日東粉化工業(株)製:商品名NS-100]、および

ニ) 4官能エポキシ化合物[三菱瓦斯化学(株)製:商品名TETRAD-X、TETRAD-C]、3官能エポキシ化合物[ナガセ化成(株)製:商品名デナコールEX-313]、2官能エポキシ化合物[ナガセ化成(株)製:商品名デナコールEX-721]

等を加え、よく混合して接着剤(b)を調製した。

(4) 割製接着強さの測定

比重0.45±0.02、含水率10±1%のスプルー材を40×40×10mmに切断し被

着材およびヘキサメチレンテトラミン量の異なる処理剤(a)液を調製した。

(2) イミド化合物水溶液の調製

イソブチレン-無水マレイン酸共重合物〔(株)クラレ製:商品名イソバン04、分子量5.5~6.5×10⁴;イソバン06、分子量8~9×10⁴;イソバン10、分子量16~17×10⁴〕150gを復はん下60℃に加温しアンモニヤガスを吹込んでアンモニヤ付加物とし、次に復はん下180℃に加温し窒素気流中でイミド化反応を行い、下表に示すような変性率の異なるイミド化合物を得た。このイミド化合物を水酸化ナトリウムにより溶解し、固形分40%、pH7.2(pH試験紙クレゾール・レッド)の水溶液とした。

(3) 接着剤(b)の調製

イ) イミド化合物水溶液、

ロ) 下表に示すようなカルボキシ変性スチレン-ブタジエン系ラテックス〔日本合成ゴム(株)製:商品名JSR0668、固

着材とし、この被着材に処理剤(a)を50g/m²塗付し乾燥させる。次に該処理面に接着剤(b)を350g/m²重ねて塗付する。この塗付面に比重0.45±0.02、含水率10±1%の40×50×5.5mmラワン合板を、合板表面の繊維方向とスプルー材の繊維方向が直交するように貼り合わせる。堆積時間3分後、10kg/cm²で1分間圧縮する。解圧後直ちに(株)東洋ボードウイン製引張り試験機を用い、引張り速度毎分100mmで割製強さを測定した。上記試験は20℃で行った。単位はkgである。

(5) 圧縮せん断接着強さの測定

比重0.65±0.05、含水率11±1%のカバ材を150×200×10mmに切断し被着材とした。被着材の片面に処理剤(a)を50g/m²塗付し乾燥させる。次に該処理面に接着剤(b)を350g/m²重ねて塗付し、他方の被着材を直ちに貼り合わせ12kg/cm²で24時間圧縮する。20℃で3日養生後、JIS-K-6852「接着剤の圧縮せん断接着強さ試験方

第 1 表

		処理剤 (a) の組成		割裂強さ
		クリオキザール %	ヘキサメチレン テトラミン %	直後
実 施 例	1	5	5	18.0
	2	10	5	20.8
	3	15	5	21.3
	4	20	5	20.6
	5	25	5	17.2
	6	15	2	17.9
	7	15	8	19.4
比 較 例	1	0	5	1.1
	2	2	5	3.3
	3	30	5	8.5
	4	35	2	7.9
	5	15	0	10.7
	6	15	12	15.4

法」に準じて試験片を作製し、(株)森試験機製作所製のアムスラー型試験機を用いて荷重速度、毎分900kgで圧縮せん断強さを測定した。単位はkg/cm²、()内は木破率%である。試験片の処理はJIS-K-6801「ユリア樹脂木材接着剤」およびJIS-K-6802「フェノール樹脂木材接着剤」によった。

実施例1~7、比較例1~6を第1表に、実施例8~10、比較例7~8を第2表に、実施例11~13、比較例9~10を第2表に、実施例14、比較例11~13を第4表に、実施例15~21を表5表に表わす。

接着剤 (b) : イミド化合物水溶液 (イソパン 06、イミド変性率42%、固形分40%)

31部	0668	30部
23部	LX-430	
16部	NS-100	
5部	TETRAD-X	

第 2 表

	接着剤 (b) の組成 (固形分、部)				圧縮せん断強さ	
	イミド化合物	0668	NS-100	TETRAD-X	直後	常態
8	20	80	57	10	20.4	184 (80)
9	30	70	57	10	20.4	186 (90)
10	40	60	57	10	20.4	183 (85)
7	15	85	57	10	15.3	178 (75)
8	45	55	57	10	16.7	171 (60)
実 施 例						77 (75)
比 較 例						80 (80)
						75 (70)
						60 (25)
						53 (40)

処理剤 (a) : グリオキザール 15部 / ヘキサ
ノチレンテトラミン 5部 / 水
80部

イミド化合物水溶液 : イソバン06、イミド変性
率42%、固形分40%

第 3 表

	イミド化合物 イミド変性率 %	割製強さ 直後	圧縮せん断強さ	
			常 態	煮沸後返し
11	30	18.4	187 (85)	76 (55)
12	40	21.0	191 (90)	84 (70)
13	50	19.8	183 (70)	82 (75)
実施例	25	14.9	185 (80)	43 (0)
	55	12.7	178 (65)	61 (10)
比較例				

処理剤 (a) : グリオキザール 15部 / ヘキサ
ノチレンテトラミン 5部 / 水
80部

接着剤 (b) : イミド化合物水溶液 (イソバン
06 固形分40%) 28部
SN-307 58部
NS-100 16部
TETRAD-X 2.5部
TETRAD-C 2.5部

第 4 表

	イミド化合物		割製強さ 直後	圧縮せん断強さ	
	イソバン純度	イミド変性率 %		常 態	煮沸後返し
14	06	42	20.9	186 (90)	87 (70)
比較例	04	42	18.3	184 (90)	77 (55)
	10	35	17.1	173 (70)	68 (35)
	06	42	14.8	165 (45)	20 (0)

処理剤 (a) : グリオキザール 15部/ヘキサ
メチレンテトラミン 5部/水
80部

接着剤 (b) : イミド化合物水溶液 (イソバン
06 固形分40%) 28部
SBR (「0668」
または「612」) 56部
NS-100 16部
TETRAD-X 5部

例	20	EX-313 (3官能)	11	19.8	173 (65)	61 (35)	89 (85)
	21	EX-721 (2官能)	5	20.7	171 (60)	0	63 (40)

処理剤 (a) : グリオキザール 15部/ヘキサメチレンテトラミン 5部/水 80部

接着剤 (b) : イミド化合物水溶液 (イソバン06、硬化率42% 固形分 40%)

28部

0668 28部

LX-430 28部

NS-100 16部

エポキシ化合物 0~11部

第 5 表

	エポキシ化合物	割製強さ	圧縮せん断強さ		
			常 温	煮沸後戻し	耐沸水
15	—	20.5	178 (65)	—	—
16	TETRAD-X (4官能)	21.5	187 (90)	64 (20)	91 (90)
17	TETRAD-X (4官能)	21.3	191 (90)	89 (95)	—
18	TERTAD-C (4官能)	20.0	188 (90)	85 (90)	—
19	EX-313 (3官能)	20.9	185 (85)	58 (20)	84 (70)

(発明の効果)

本発明は主として木質材料の接着に係わるもので、その目的とする所は経済的にも有利な極めて短時間の接着方法にあり、その効果は優れた接着工程とそれに用いる特徴ある接着剤組成に預かるころが大きい。本発明の接着方法は特に高度な耐水性を要求するフラッシュパネルの接着分野において実用上の価値が極めて高いと言える。

特許出願人 ミサワセラミックケミカル株式会社

代 理 人 弁理士 小田島 平 吉
同 弁理士 深 開 秀 夫



手 続 補 正 書

昭和63年10月6日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第209461号

2. 発明の名称

接 着 方 法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ミサワセラミックケミカル株式会社

4. 代 理 人 〒107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日 本 自 転 車 会 館

氏 名(6078)弁理士 小田島 平 吉

住 所 同 上

氏 名(6314)弁理士 深 浦 秀 夫

電 話 585-2256



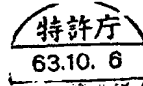
5. 補正命令の日付 な し

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり



(1) 明細書第3頁第2行の「イミド基を塗布する」を、

「イミド基を有する天然もしくは合成高分子水溶液またはジアルデヒド化合物の水溶液を塗布する」と訂正する。

(2) 明細書第3頁第15行の「片方のみへ処理」を、

「片方のみへの処理」と訂正する。

(3) 明細書第5頁第17行の「運」を、

「達」と訂正する。

(4) 明細書第6頁第6行の「場合にに」を、

「場合に」と訂正する。

(5) 明細書第11頁末行の「サンメチレン」を、

「サメチレン」と訂正する。

(6) 明細書第13頁第2行の「LZ」を、

「LX」と訂正する。

(7) 明細書第15頁第10行の「10を第2表に」

を、

「10を第3表に」と訂正する。